

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-035708

(43)Date of publication of application : 07.02.1995

(51)Int.Cl.

G01N 23/223

(21)Application number : 05-199283

(71)Applicant : RIGAKU IND CO

(22)Date of filing : 15.07.1993

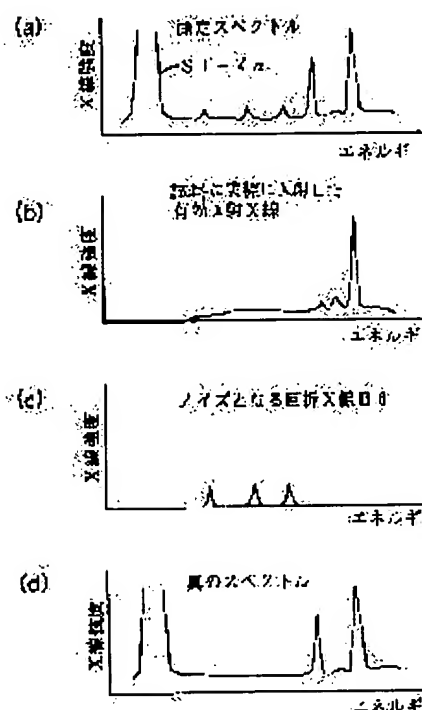
(72)Inventor : YAMADA TAKASHI

(54) FLUORESCENT X-RAY ANALYSIS METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the analysis accuracy using X-rays diffracted from a sample from being deteriorated by previously determining the relationship between the rotational angle of a sample and the energy or wavelength of diffracted X-rays.

CONSTITUTION: The relationship between the rotational angle of a sample having crystal structure and the energy or wavelength of X-rays B₀ diffracted by the sample at that rotational angle is determined previously. The intensity of diffracted X-rays B₀ causing noise is then determined based on the relationship thus determined and the true spectrum of fluorescent X-rays is obtained by subtracting the intensity of diffracted X-rays B₀ from a measured spectrum. In other words, the intensity of diffracted X-rays B₀ causing noise is determined by multiplying the intensity of effective incident X-rays by an intensity ratio determined by the rotational angle and then correcting the product while taking account of the deflection angle. Thus determined spectrum of diffracted X-rays B₀ causing noise is then subtracted from the measured spectrum thus obtaining a true spectrum.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.07.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2912127

[Date of registration] 09.04.1999

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

09.04.2002

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

3
2
1
0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-35708

(43) 公開日 平成7年(1995)2月7日

(51) Int.Cl.⁶
G 0 1 N 23/223

識別記号 庁内整理番号
7172-2 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-199283

(22) 出願日 平成5年(1993)7月15日

(71) 出願人 000250351

理学電機工業株式会社

大阪府高槻市赤大路町14番8号

(72) 発明者 山田 隆

大阪府高槻市赤大路町14番8号 理学電機
工業株式会社内

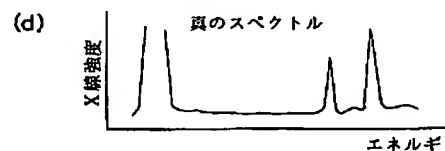
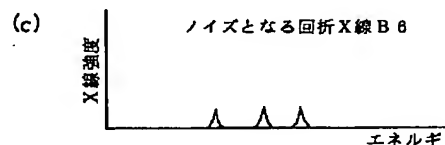
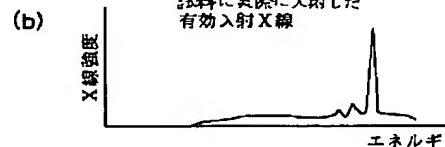
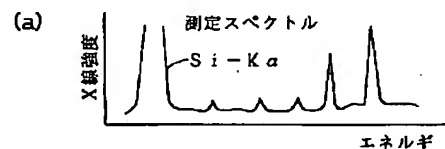
(74) 代理人 弁理士 杉本 修司 (外2名)

(54) 【発明の名称】 蛍光X線分析方法

(57) 【要約】

【目的】 結晶構造を有する試料に一次X線を照射し、上記試料から発生する蛍光X線に基づいて上記試料の分析を行う蛍光X線分析方法において、試料で回折された回折X線による分析精度の低下を防止する。

【構成】 試料の種々の回転角度 ω と、これらの回転角度 ω において試料により回折される回折X線のエネルギーまたは波長との関係を予め求め、この予め求めた関係に基づいてノイズとなる回折X線の強度を求め、測定スペクトルから回折X線のスペクトルを除去して、真のスペクトルを得る。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶構造を有する試料に一次 X 線を照射し、上記試料から発生する蛍光 X 線に基づいて上記試料の分析を行う蛍光 X 線分析方法において、

試料の回転角度と、その回転角度において試料により回折される回折 X 線のエネルギーまたは波長との関係を予め求め、

この予め求めた関係に基づいてノイズとなる回折 X 線の強度を求めることにより、測定スペクトルから回折 X 線の強度を除去した蛍光 X 線のスペクトルを得ることを特徴とする蛍光 X 線分析方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、シリコンウエハのような結晶構造を有する試料の分析に適した蛍光 X 線分析方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、シリコンウエハの表面層の分析には、試料表面に一次 X 線を微小な入射角で照射して、試料の表面層からの蛍光 X 線を分析する全反射蛍光 X 線分析装置が用いられている（たとえば、特開昭63-78056号公報参照）。この種の装置の一例を図 8 に示す。

【0003】図 8 において、X 線管 5 のターゲット材 51 から出た X 線 B 1 は、湾曲型の分光結晶（分光素子）1 A に向う。X 線 B 1 のうちの所定の波長の特性 X 線は、分光結晶 1 A で回折され、単色化された一次 X 線 B 2 が、試料（シリコンウエハ）2 の表面 2 a に微小な入射角 γ （たとえば、 $0.05^\circ \sim 0.20^\circ$ 程度）で照射される。試料 2 に入射した一次 X 線 B 2 は、全反射されて反射 X 線 B 4 となるとともに、励起 X 線として試料 2 を励起して、試料 2 を構成する元素固有の蛍光 X 線 B 5 を発生させる。蛍光 X 線 B 5 は、試料表面 2 a に対向して配置した X 線検出器 3 に入射する。この入射した蛍光 X 線 B 5 は、X 線検出器 3 において、その X 線強度が検出された後、X 線検出器 3 からの検出信号 a に基づき、多重波高分析器 4 によって目的とする X 線スペクトルが得られる。

【0004】この種の全反射蛍光 X 線分析装置は、一次 X 線 B 2 の入射角 γ が微小であることから、反射 X 線 B 4 および散乱 X 線が X 線検出器 3 に入射しにくく、X 線検出器 3 により検出される蛍光 X 線 B 5 の出力レベルに比べてノイズが小さいという利点がある。つまり、大きな S/N 比が得られ、そのため、分析感度が良く、たとえば、微量の不純物でも検出できるという利点がある。このようなことから、この分析手法は、シリコンウエハの表面汚染の分析方法として有効であり、広く採用されている。

【0005】また、この従来技術では、分光結晶 1 A を用いて X 線 B 1 を単色化しているから、散乱 X 線などの

強度が小さくなるので、分析精度がより一層向上する。

【0006】しかし、分光結晶 1 A を用いると、一次 X 線 B 2 の強度が著しく低下するという欠点がある。そこで、図 7 のように、分光素子として人工多層膜格子 1 を用いて、一次 X 線 B 2 の強度を高める方法が考えられる。しかし、人工多層膜格子 1 では、X 線 B 1 を十分に単色化できないので、一次 X 線 B 2 に連続 X 線が含まれる。この連続 X 線は、試料 2 がシリコンウエハからなる単結晶であることから、一次 X 線 B 2 のうちの特定の波長の X 線が、試料 2 の種々の格子面（たとえば、311 面や 202 面など）で回折されて、X 線検出器 3 に入射する。そのため、この試料 2 で回折された回折 X 線 B 6 がノイズとなるので、試料 2 の分析精度の低下を招くという問題が生じる。

【0007】上記回折 X 線 B 6 による分析精度の低下を防止する技術としては、特開平 5-66204 号公報に開示された全反射蛍光 X 線分析装置が知られている。この分析装置は、一次 X 線 B 2 を単色化するとともに、予め、回折 X 線の発生しない試料 2 の特定の回転角を求め、この特定の回転角の位置において、上記単色化した一次 X 線 B 1 を試料 2 に照射する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】このように、上記先行技術では、試料 2 から回折 X 線が発生するのを防止することで、分析精度の向上を図るものであるから、十分に単色化された一次 X 線 B 2 を用いる必要がある。したがって、一次 X 線 B 2 が十分に単色化されていない場合には、適用できないので、汎用性がない。

【0009】この発明は上記問題に鑑みてなされたもので、結晶構造を有する試料に一次 X 線を照射し、上記試料から発生する蛍光 X 線に基づいて上記試料の分析を行う蛍光 X 線分析方法において、一次 X 線が単色化されているか否かにかかわらず、試料で回折された回折 X 線による分析精度の低下を防止し得る蛍光 X 線分析方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、この発明は、結晶構造を有する試料の回転角度と、その回転角度において試料により回折される回折 X 線のエネルギーまたは波長との関係を予め求め、この予め求めた関係に基づいて、ノイズとなる回折 X 線の強度を求めることにより、測定スペクトルから回折 X 線の強度を除去した蛍光 X 線のスペクトルを得る。

【0011】

【作用】以下、この発明の原理を説明する。回折 X 線が発生する波長およびエネルギーは、下記のブラッグの式から分かるように、結晶の格子面間隔 d と回折角 θ により定まる。

$$\dots (1)$$

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

但し、 n : 反射の次数 (1, 2, 3...)

λ : X線の波長 (Å) ($\lambda = 12.4/E$)

E : エネルギー (KeV)

【0012】ここで、格子面間隔 d は、1つの結晶構造の中に種々存在するので、試料からは種々の回折X線が発生する。しかし、格子面の方向を設定することにより、格子面間隔 d が定まり、また、試料の基準面からの回転角度を設定することで、回折角 θ が定まる。さらに、2次以上 ($n=2$ 以上) の回折X線は、その強度が小さいので、無視しても、分析精度に差程大きな影響を与えない。したがって、結晶構造を有する試料の回転角度と、その回転角度において試料により回折される回折X線のエネルギーとの関係を予め求めることができる。

【0013】一方、回折X線の強度は、周知のように、結晶の構造因子から求めることができる。したがって、上記回転角度において生じる回折X線の強度も求めることができるので、予め求めた回転角度と回折X線のエネルギーまたは波長との関係に基づいて、測定スペクトルから回折X線の強度を除去した蛍光X線のスペクトルを得

$$x_1 = (OA) \cdot \cos \phi_1 = \sin \alpha_1 \cdot \cos \phi_1 \quad \cdots(2)$$

$$y_1 = (OA) \cdot \sin \phi_1 = \sin \alpha_1 \cdot \sin \phi_1 \quad \cdots(3)$$

$$z_1 = \cos \alpha_1 \quad \cdots(4)$$

但し、 α_1 : ベクトル r_1 と z 軸のなす角

ϕ_1 : ベクトル r_1 を XY 平面へ投影した線 OA と X 軸とのなす角

なお、数式において、英字に () を付したものは、線

$$x_1 = \cos \theta_1 \quad \cdots(5)$$

$$y_1 = (OB) \cdot \cos \beta = \sin \theta_1 \cdot \cos \beta \quad \cdots(6)$$

【0018】一方、斜線で示す結晶面 $2c$ により回折される回折X線 $B6$ の出射方向の単位ベクトルを r とし、その成分を x , y , z とする。ここで、一次X線 $B2$ が結晶面 $2c$ で等角反射されて、回折X線 $B6$ が発生することから、ベクトル r と X 軸とのなす角は $2\theta_1$ とな

$$x = \cos 2\theta_1 \quad \cdots(7)$$

$$y = (OC) \cdot \cos \beta = \sin 2\theta_1 \cdot \cos \beta \quad \cdots(8)$$

$$z = (OC) \cdot \sin \beta = \sin 2\theta_1 \cdot \sin \beta \quad \cdots(9)$$

【0019】つぎに、ベクトル r と Z 軸のなす角を α とする。この角 α は、回折X線 $B6$ がX線検出器 3 (図7) に対して入射する角度であり、以下、この角 α を偏り角と呼ぶ。また、ベクトル r を XY 平面に投影した線

$$z = \cos \alpha \quad \cdots(10)$$

$$x = (OD) \cdot \cos \phi = \sin \alpha \cdot \cos \phi \quad \cdots(11)$$

【0020】今、結晶面の種類 (面指数) 設定すると、結晶面の方向が設定されるので、線 OA と 110 方向とのなす角 ϕ_0 および角 α_1 が決まり、また、試料2の回転角度 ω 、つまり、 110 方向と X 軸とのなす角 ω を設定すると、角 ω および上記角 ϕ_0 から角 ϕ_1 が決まるの

$$\begin{aligned} \lambda &= 2d \sin \theta \\ &= 2d \sin \{ (\pi/2) - \theta_1 \} \\ &= 2d \cos \theta \end{aligned}$$

ることができる。

【0014】

【実施例】以下、この発明の一実施例を図面にしたがって説明する。まず、試料の回転角度と、その回転角度において試料により回折されるエネルギーとの関係の求め方について説明する。

【0015】図1において、シリコンウエハからなる試料2には、一般に、オリフラと呼ばれる 110 方向に沿った基準面 $2b$ が形成されている。一次X線 $B2$ は、全反射蛍光X線分析の場合、試料2の表面 $2a$ に平行に近い角度で入射するので、一次X線 $B2$ の入射する方向に X 軸を設定し、シリコンウエハ2の表面 $2a$ に XY 平面を設定する。また、試料2の表面に垂直で、かつ、X線検出器 3 (図7) の軸線と一致する方向に Z 軸を設定する。

【0016】今、試料2内に結晶面 $2c$ を設定し、その法線方向の単位ベクトルを r_1 、その成分を x_1 , y_1 , z_1 とすると、 x_1 , y_1 , z_1 は下記の (2) ~ (4) 式で表される。

分の長さを示す。

【0017】ベクトル r_1 と X 軸のなす角を θ_1 、また、ベクトル r_1 を YZ 平面へ投影した線 OB と Y 軸とのなす角を β とすると、下記の (5), (6) 式が成り立つ。

る。また、 X 軸、ベクトル r_1 およびベクトル r は同一平面上に存在するから、ベクトル r を YZ 平面に投影した線 OC と Y 軸とのなす角は、線分 OB と Y 軸とのなす角 β に等しい。したがって、 x , y , z は、下記の (7), (8), (9) 式で表される。

OD と X 軸とのなす角を ϕ とすると、上記偏り角 α と角 ϕ とで、回折X線 $B6$ の出射する方向が表される。上記角 α および ϕ は下記の (10), (11) 式の関係性を有する。

$$\cdots(10)$$

$$\cdots(11)$$

で、上記 (2) 式から x_1 が決まり、更に、(5) 式から角 θ_1 が決まる。

【0021】ここで、ブラッグの回折角 θ を角 θ_1 で表すと、 $\theta = (\pi/2) - \theta_1$ であるから、前述のブラッグの式は、

$$\cdots(12)$$

但し、 $\lambda = 12.4/E$

で表される。また、結晶面の種類を設定すれば、格子面間隔 d は一義的に決まるので、上記(12)式から、回折角 θ と波長 λ との関係が決まる。この回折角 θ から角 θ_1 が分かり、また、上記角 θ_1 と(2)、(3)、(6)、(7)、(9)、(10)、(11)式から角 ϕ および角 α を知ることができ、ひいては、試料2の回転角度 ω と回折X線B6の発生するエネルギー E との関係を机上計算のみで知ることができる。

【0022】図2は、上記計算式に基づいて、試料2で反射される回折X線B6のエネルギーを、試料2の回転角度 ω ごとに求めた結果の一部を示すものである。この計

$$I_6 = I_{20} I_0$$

但し、 I_{20} : 試料に入射するX線(有効入射X線)強度(Kcps)

I_0 : I_{20} に対する回折X線B6の相対強度(無名数)

$$I_0 = F \cdot F^*$$

F : 構造因子

F^* : F の共役複素数

$$F = \sum_i f_i \exp \{ 2\pi i (hX_i + kY_i + lZ_i) \}$$

f_i : 各原子が持つ散乱因子

h, k, l : 面指数

X_i, Y_i, Z_i : X線を散乱する結晶を構成する原子の座標

【0025】上記(13)式において、回折X線B6の強度 I_6 は、図1の試料2が微小な球状であることを前提としている。また、回折X線B6の全てがX線検出器3

(図7)に入射するものではなく、たとえば、偏り角 α が大きくなると、図4のように、方形の回折X線B6の光束の一部が、円形のX線検出器3に入射し、残部はX線検出器3に入射しない。さらに、図1の偏り角 α が、たとえば 45° を超える大きな角度では、回折X線B6がX線検出器3(図7)に全く入射しない。したがって、試料2の形状および偏り角 α を考慮して、周知のように、補正を行って、回折X線B6の強度を求める必要がある。

【0026】全反射蛍光X線分析では、図7の入射角 γ が著しく小さい。しかも、図7の試料2は、ゴニオメータにより回転されるので、入射角 γ は一定でなく、この入射角 γ が極めて微小($0.05^\circ \sim 0.2^\circ$ 程度)であることから、入射角 γ が若干異なることにより、全反射率が著しく異なる。したがって、後述するように、測定対象である試料2に対する入射角 γ における図6(b)の有効入射X線つまり、試料2に実際に入射した有効入射X線の強度 I_{20} を求める必要がある。

【0027】図6(c)のノイズとなる回折X線B6は、図6(b)の有効入射X線のうち、図2のエネルギーを持つものであり、上記回折X線B6の強度は、図6

算結果は、図7の装置で実際に測定した図3のスペクトルにおけるノイズと一致し、上記計算方法が正しいことを裏付けている。なお、上記計算は、結晶の対称性から、回転角度 ω が $0^\circ \sim 45^\circ$ までの範囲で求めればよく、回転角度が 45° 以上の場合については、 $\omega + m \cdot 90^\circ$ および $-\omega + m \cdot 90^\circ$ (m は整数)の回転角度における回折X線B6のエネルギーおよび強度比が、回転角度 ω における回折X線B6のエネルギーおよび強度比と同一になる。

【0023】つぎに、回折X線B6の強度 I_6 を求める方法について説明する。

$$\cdots(13)$$

【0024】

【数1】

$$\cdots(14)$$

$$\cdots(15)$$

(b)の有効入射X線の強度に、図2の強度比を乗算し、更に偏り角 α などを考慮して補正することにより求めることができる。こうして求めた図6(c)のノイズとなる回折X線B6のスペクトルを、図6(a)の測定スペクトルから減算することにより、図6(d)の真のスペクトルが得られる。

【0028】以下、真のスペクトルを実際に求める方法について説明する。まず、前述の式(2)～式(12)を用いて、試料2の種々の回転角度 ω と、この回転角度 ω において、試料2により回折される回折X線B6のエネルギー、強度比および直上角 α との関係を図2(a)～

(d)のように、計算機の記憶素子に記憶させる。なお、回転角度 ω のピッチは、図2の(a)～(d)に示すように、 5° ピッチではなく、実際に測定するピッチに合わせてもよいし、 1° ピッチなどとしてもよい。また、図2の具体的数値を記憶させずに、前述の(2)～(12)式などを記憶素子に記憶させ、後に演算させてもよい。

【0029】また、発生した回折X線B6の強度と、X線検出器3に入射する回折X線B6の強度との関係を、直上角 α の関数で表した数式を記憶素子に記憶させる。たとえば、 $\alpha > 45^\circ$ の場合は、X線検出器3に入射する回折X線の強度を0とする。

【0030】つぎに、図7の全反射蛍光X線分析装置

と、ブランクウエハ（表面に薄膜を形成する前のシリコンの単結晶）を用い、図5のブランクウエハに入射した基準有効入射X線のスペクトルを求める。このスペクトルを求める方法を簡単に説明すると、種々の回転角度 ω （たとえば、 1° ごと）において、図3のX線のスペクトルを測定する。ついで、任意の格子面における回折X線のX線強度を、偏り角 α および反射率を考慮して補正することにより、各エネルギーにおける基準有効入射X線の強度を求めることで、図5の基準有効入射X線のスペクトルを得る。たとえば、図3(a)～(d)の202面における回折X線の強度を、各エネルギー位置に対してプロットし、このプロットしたX線強度を、偏り角 α および反射率を考慮して補正し、更に、他の格子面（たとえば313面）についても同様に求めることで、図5の基準有効入射X線のスペクトルを求める。以上の図2の強度比の算出や図5のブラウンウエハに入射した基準有効入射X線のスペクトルの算出は、装置の調整後や、その後に定期的に行う。

【0031】つぎに、実際に測定するシリコンウエハ、つまり、成分が未知の試料2を図7の分析装置にセットし、X線検出器3で検出された図6(a)のX線のスペクトルを一時的に記憶させる。

【0032】この測定スペクトルのSi-K α の強度と、図3のブランクウエハの測定スペクトルにおけるSi-K α の強度比から、未知試料のスペクトル測定時の入射角 γ （図7）を求める。この求めた入射角 γ から、エネルギーごとの臨界角および反射率を考慮して、図5の基準有効入射X線を補正することにより、試料2において全反射されずに、試料2に実際に入射した図6(b)の有効入射X線のスペクトルを求める。なお、入射角 γ は図7の反射X線B4の強度を測定し、この反射X線B4の強度から求めてもよい。

【0033】上記試料2に実際に入射した有効入射X線のスペクトルと、実際に試料2に一次X線B2を照射したときの試料2の回転角度 ω における図2の強度比とを乗算し、図6(c)のノイズとなる回折X線の強度を求める。つまり、図2(a)の回折X線の生じるエネルギー位置における図6(b)の有効入射X線の強度と、上記特定の回転角度 ω において当該図2の回折X線の生じるエネルギー位置における強度比とを乗算し、上記特定の回転角度における図6(c)のノイズとなる回折X線の強度を求める。

【0034】その後、図6(a)の測定スペクトルから、図6(c)のノイズとなる回折X線のスペクトルを減算し、試料2で回折された回折X線を除いた図6

(d)の真のスペクトルを求める。この求めた真のスペクトルに基づいて、試料2の元素の定量分析を行う。

【0035】なお、この発明は、全反射蛍光X線分析以外の蛍光X線分析についても適用でき、この発明の範囲に含まれる。その場合、図1の一次X線B2とX軸との

なす角をパラメータとして、前述の(2)～(12)式を汎用性のある式とする必要がある。また、シリコンウエハ以外のたとえばガリウムアルセナイド(GaAs)などの結晶構造を有する試料についても適用できる。

【0036】また、上記実施例では、分光素子として図7の人工多層膜格子1を用いた場合について説明したが、この発明は図8の分光結晶1Aを用いた場合についても適用される。つまり、一次X線B2が完全な単色光である場合にも、この発明が適用される。

【0037】また、上記実施例では、試料2の外部から試料2に入射した一次X線B2が試料2において回折される場合について説明したが、この発明は、回折されるX線の発生源を限定するものではない。たとえば、試料2内で発生した特性X線が光源となって、試料2内で回折を生じた場合にも、この発明を適用することができる。

【0038】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、予め求めた試料の回転角度と回折X線のエネルギーまたは波長との関係に基づいて、測定スペクトルから回折X線の強度を除去した蛍光X線のスペクトルを得ることができるから、ノイズである回折X線による分析精度の低下を防止して、分析精度を向上させることができる。特に、この発明は、回折X線が試料から発生しないようにするのではなく、試料から発生した回折X線を補正によって除去するものであるから、一次X線が単色化されているか否かにかかわらず、分析精度を向上させることができるという利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明にかかる回折X線の強度を求める方法を説明する斜視図である。

【図2】試料の回転角度と発生する回折X線のエネルギーとの関係などを示す特性図である。

【図3】ブランクウエハの測定スペクトルを示す特性図である。

【図4】直上角との関係でX線検出器に入射する回折X線の光束を示す平面図である。

【図5】ブラウンウエハに入射した有効入射X線のスペクトルを示す特性図である。

【図6】(a)は実際の未知試料の測定スペクトル、(b)は未知試料に入射した有効入射X線のスペクトル、(c)はノイズとなる回折X線のスペクトル、(d)は真のスペクトルである。

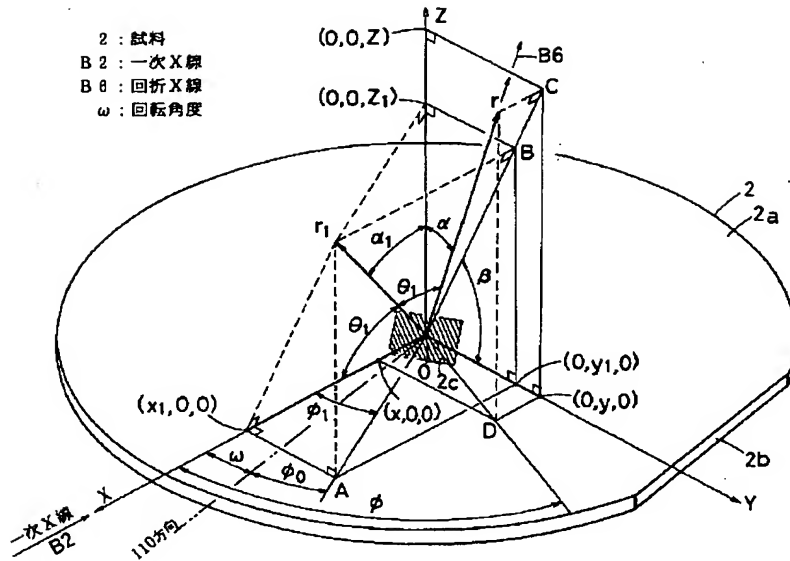
【図7】この発明の分析方法に用いる分析装置の一例を示す概略構成図である。

【図8】一般的な全反射蛍光X線分析装置の一例を示す概略構成図である。

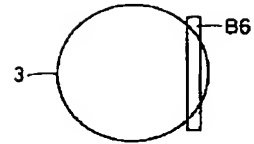
【符号の説明】

2…試料、B2…一次X線、B5…蛍光X線、B6…回折X線、 ω …回転角度。

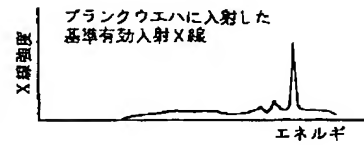
【図1】



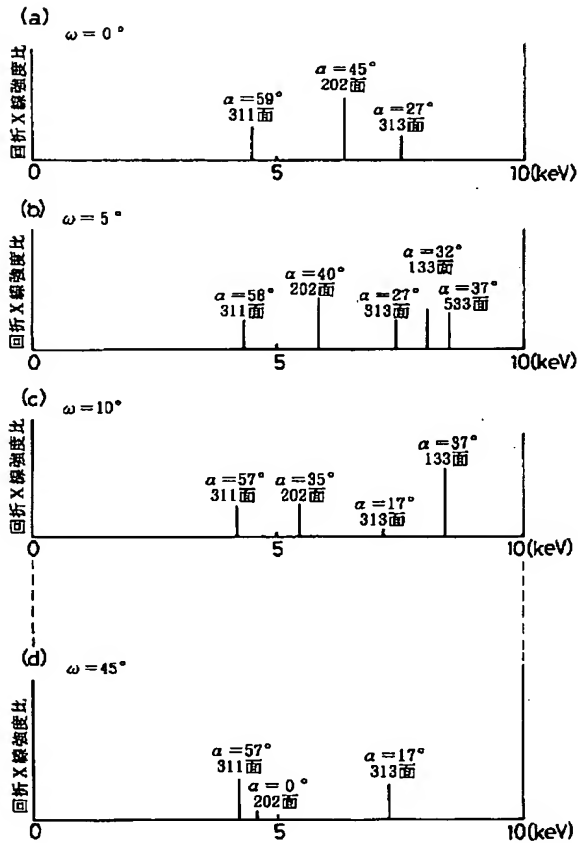
【図4】



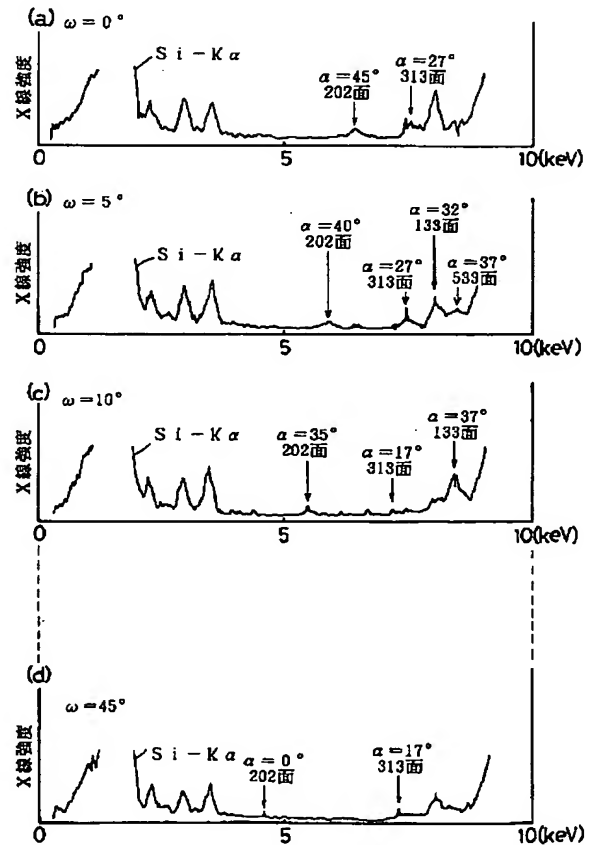
【図5】



【図2】



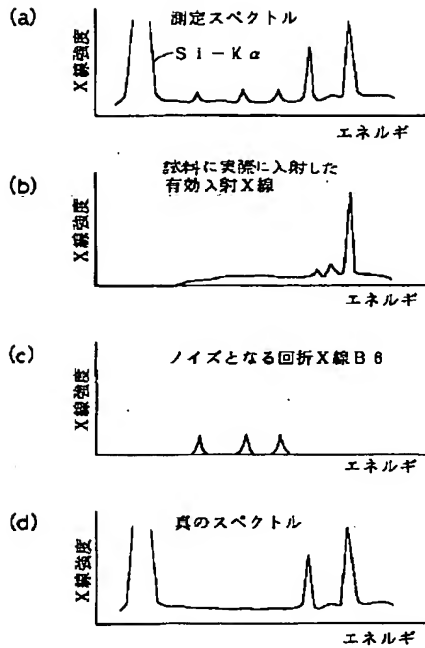
【図3】



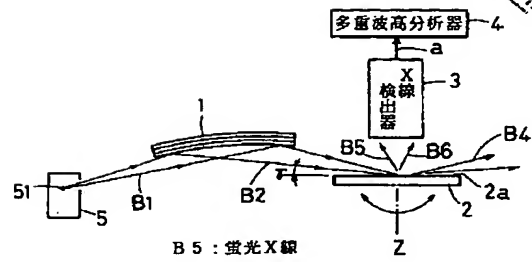
(7)

特開平7-357308

【図6】



【図7】



【図8】

